

Parte 2: Primera ley de la termodinámica

I] Trabajo y Calor:

La energía total de un sistema puede variar si recibe (cede) trabajo o calor.

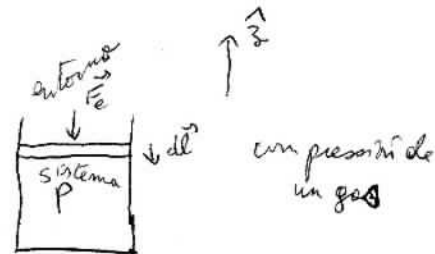
a) Trabajo:

Sistema, sujeto a ^{una} fuerzas exteriores, $\vec{F}_e = \vec{F}_{\text{entorno} \rightarrow \text{sistema}}$

$$\delta W = \vec{F}_e \cdot d\vec{l}$$

desplazamiento del punto de aplicación

ejemplo:



$$\delta W = F_e dl \quad (F_e < 0, dl < 0 \Rightarrow \delta W > 0)$$

el sistema recibe energía durante la compresión

- (i) Convención general (la más lógica): $\delta W > 0$ si el sistema recibe trabajo
 $\delta W < 0$ si el sistema realiza trabajo (cede trabajo al entorno)

(ii) Caso particular (pero muy común en este curso): proceso cuasi-estático

$d\vec{l}$ es infinitesimal, es decir muy lento:

entonces la aceleración del pistón es despreciable

$$\vec{F}_e + \vec{F}_i = \vec{0}$$

\hookrightarrow fuerza ejercida por el sistema sobre su frontera (fuerza interna)

$$\Rightarrow \delta W = -\vec{F}_i \cdot d\vec{l}$$

Como el proceso es cuasi-estático, el sistema está en equilibrio $\rightarrow \exists P$ del sistema

en el ejemplo de la compresión: $\vec{F}_i = PA \hat{z} \rightarrow$ vector unitario

$$\delta W = -PA \hat{z} \cdot d\vec{l}$$

↑
área del pistón

$$\delta W = -P dV$$

cantidad intensiva cantidad extensiva

$$A \hat{z} \cdot d\vec{l} = A|d\vec{l}| \text{ si } d\vec{l} > 0$$

$$= -A|d\vec{l}| \text{ si } d\vec{l} < 0$$

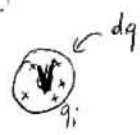
$$= dV \text{ en todos los casos}$$

⚠ Durante el trabajo infinitesimal = $P \approx \text{const}$ en $[V, V+dV]$

si ΔV grande $\Rightarrow \Delta W = -\int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$

(iii) Otros ejemplos (trabajos no mecánicos):

transferencia de carga: $\delta W = V dq$ → carga elec.
 ↑ potencial eléctrico



(facultativo) transferencias de dipolos:

$\delta W = -\vec{E} \cdot d\vec{D}_e$ → momento dipolar eléctrico



o: $\delta W = -\vec{B} \cdot d\vec{D}_m$ → momento magnético

cosa muy importante: transferencia de partículas: aunque $q_i = 0, \vec{D}_i = \vec{0}, \vec{D}_m = \vec{0}$, cuesta energía introducir una partícula en un sistema tal que $N+1$ sea en equilibrio

$N \rightarrow N+1$
 { equilibrio } { equilibrio }

ejemplo: gas ideal



costo: $\mu \Rightarrow \delta W = \mu dN$
 potencial químico

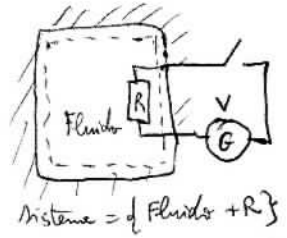
no se trata de poner la partícula y ya, sino con una energía cinética similar a las energías cinéticas de las partículas que ya están ahí.

Si diferentes especies químicas, que no interactúan entre sí:

$\delta W = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$; $\delta W = x dx$

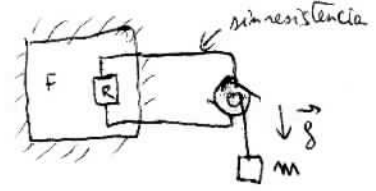
(iv) ejemplos de interacciones de trabajo entre el entorno y un sistema:

$\delta W \rightarrow \delta Q$
 no la totalidad.

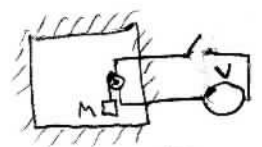


$\delta W = VI \Delta t$
 trabajo eléctrico

$\Rightarrow \delta W$ se disipa en calor a dentro del sistema (resistencia)

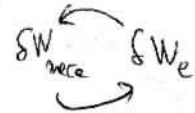


$\delta W = mg \Delta h$
 trab. mecánico



$\delta W_e = VI \Delta t \Rightarrow$

se transfiere a una energía mecánica (Energía potencial de la masa).
 Si baja la masa → recuperamos energía eléctrica δW_e



b) Calor:

forma peculiar de energía ≠ trabajo.

①



$T_1 \rightarrow T_2 > T_1$ (1°C más)

$E_1 \rightarrow E_2 = E_1 + \delta Q$

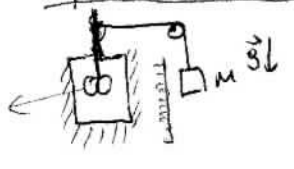
calentamiento por entrega de calor

no hay un trabajo visible de la flama.

②

Experimento de Joule

hélice (ajítas)

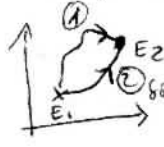


$E_1 \rightarrow E_2 + \delta W$
 $Mg\delta h$

observo que $T_1 \rightarrow T_2 > T_1$

calentamiento por entrega de trabajo
mismo " " - estado que el anterior.
El aumento de T indica que δW fue convertido en calor a dentro del sistema.

$\delta Q \neq 0, \delta W = 0$



⇒ δQ y δW no son cantidades de estado. Dependen del proceso, del camino
razonamiento por lo absurdo: si $\exists W$ que caracteriza de manera única al sistema:

$W_1 = W_1 + \delta W$: imposible.

↑ camino ①

↑ camino ②

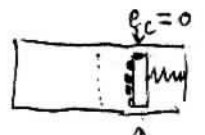
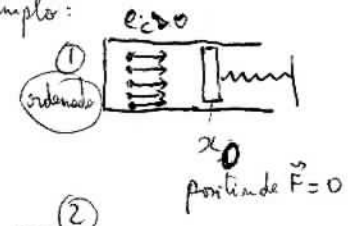
⇒ "δ" en lugar de "δW" (← en algunos libros 😞)

W y Q no son diferenciales exactas

Naturaleza del calor: "energía distribuida de manera estadística entre las partículas, de manera desordenada"

ejemplo:

ficticio

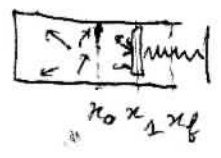
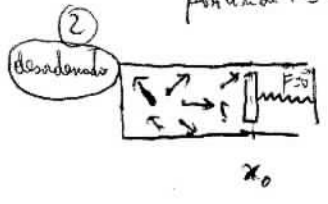


$E_c = \sum E_c \rightarrow$

Toda la energía cinética fue convertida en E_p del resorte: $k(x_f - x_0)$.

↑ x_f : determinamos resorte

real



$x_0 < x_1 < x_f$

es imposible que el resorte absorbe toda la en. cinética.

es mucho más simple cambiar trabajo en calor que al revés.

Convención: misma que para el trabajo:

$\delta Q = \delta Q_{\text{entorno} \rightarrow \text{sistema}}$

$\delta Q > 0$ para un sistema que recibe calor del entorno

$\delta Q < 0$ para un sistema que cede calor al entorno.

II) Energía interna y primera ley:

a) Energía interna: U.

definición microscópica (no estándar en términos clásicos pero sí en física estadística).

U = energía total del sistema, en el sentido mecánico - Newtoniano.

$$\begin{aligned}
 \text{N partículas (átomos)} \quad U &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V(\vec{r}_i, \vec{r}_j) - \sum_{i=1}^N \vec{F}_e^{(i)} \cdot \vec{r}_i \\
 \text{(no cuántico)} & \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow \\
 & \text{energía cinética} \quad \quad \text{potencial de interacción entre partículas} \quad \quad \text{fuerzas externas.}
 \end{aligned}$$

esto es muy general. Problema: en general, imposible de calcular y además no es el propósito de la termodinámica clásica de calcular estos sumos.

Reconditorio: $U = \text{const}$ (indep del tiempo) y tiene un único valor si el sistema está en equilibrio.

(no importa si el sistema está aislado, cerrado, abierto)

Las fronteras son importantes para los procesos pero no los estados de equilibrio. mismo U

definición macroscópica: anterior (1840'). No se menciona la existencia de los átomos! (def. más imposible)

↳ totalmente equivalente a la def micro si $N \gg 1$ ($N \rightarrow \infty$).

Cantidad de estado (diferencial exacta) que varía cuando el sistema recibe trabajo o calor, y que tiene dimensión de energía.

$$\begin{aligned}
 \text{"E"} \rightarrow U &= U(T, V, N, \dots) + \text{const} \\
 & \quad \quad \quad \rightarrow 0, \text{ a menudo}
 \end{aligned}$$

b) Primera ley de la termodinámica:

conservación de la energía U:

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta W}$$

si U ha variado, quiere decir la recibió calor o trabajo o una combinación de los 2 (por ejemplo aumentado) que resulte ser > 0 .

(sistemas aislados: $dU = 0$)

formas estándares de la 1ª ley:

$$\left. \begin{aligned}
 \text{sistemas cerrados: } dU &= \delta Q - p dV \\
 \text{sistemas abiertos: } dU &= \delta Q - p dV + \mu dN
 \end{aligned} \right\} U \rightarrow U + dU \text{ en transformaciones cuasi-estáticas.}$$

III Implicaciones de la primera ley:

(i) U : cant. estado
 si $U = U(V, T, N)$, sistema con una sola especie química [$f(P, V, T, N) = 0 \Rightarrow$ 3 variables indep]
 en equilibrio (valor único, que no depende del tiempo)
 $\Rightarrow dU$ es una diferencial exacta ($f(x, y, z)$ bien comportada, derivable...)

diferencial total: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V, T} dN$

$f(V, T, N)$: se conoce empíricamente, experimentalmente, como la ec. de estado.

(ii) Procesos cíclicos = de particular interés $\oint dU = 0$, siempre válido



en un proceso cíclico, $U_i = U_f$

$$\oint \delta W + \oint \delta Q = 0$$

$$\Delta W \quad \Delta Q$$

$\Rightarrow \Delta W = -\Delta Q$ en un proceso cíclico
 $\neq 0$ (δW no es dif. exacta)

* caso $\Delta W < 0$: motor. Pero necesitamos $\Delta Q > 0$ (fuente de calor en el exterior)

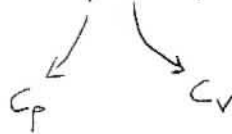
* caso $\Delta Q < 0$: refrigerador. Pero necesitamos $\Delta W > 0$ (trabajo sobre el sistema)

IV Capacidad calorífica:

a) Def: $\delta Q \rightarrow$ Sist. $\delta Q = C dT$
 incremento (o decremento) de temperatura.

C : capacidad calorífica

recordamos que: $dU = \delta Q - p dV$ para sistema cerrado sin fuerzas externas.



$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_V, \text{ volumen constante.}$$

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_P, \text{ presión cst.}$$

si $\delta W = x dx \rightarrow \begin{cases} C_x \\ C_x \end{cases}$

Consecuencia 1ª ley: $V = \text{cst} \Rightarrow dU = \delta Q \Rightarrow C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$

C_V, C_P son cantidades extensivas ($\propto N, \propto M$) Δ en algunos libros $C_V = \frac{1}{N} \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$
 Capacidad por partícula (intensiva)
 o por mol

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \Rightarrow U(T, V, N) - U(T_0, V, N) = \int_{T_0}^T C_V(T) dT$$

$T_0 \rightarrow$ puede ser una fc. complicada de T (disociación)

b) Gas ideal:

C_V : indep de T

general $\begin{cases} C_V \propto N \\ [C_V] = \frac{[E]}{[T]} = [k_B] \end{cases}$

$\frac{C_V}{mol} = \frac{3}{2} R \leftarrow \boxed{C_V = \frac{3}{2} N k_B}$ \rightarrow gas monoatómico (*) $\boxed{U = \frac{3}{2} N k_B T}$

$\frac{C_V}{mol} = \frac{5}{2} R \leftarrow \boxed{C_V = \frac{5}{2} N k_B}$ \rightarrow gas diatómico (†) $\boxed{U = \frac{5}{2} N k_B T}$

c) Relación general entre C_V y C_P : († material, en equilibrio)

Consideramos $N = \text{const}$ (sist cerrado)

Variables: P, V, T . Sin embargo $f(P, V, T) = 0$ eq. de estado de equilibrio

\rightarrow 2 variables independientes: P, V : $U = U(P, V)$

$\circ P, T$: $U = U(P, T)$

$\circ V, T$: $U = U(V, T)$ } todos equivalentes \leftarrow

"Truco" útil:

2 maneras de escribir dU:

$$dU = \delta Q - p dV \quad (1^a \text{ ley})$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (\text{diferencial total})$$

$$\Rightarrow \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (1)$$

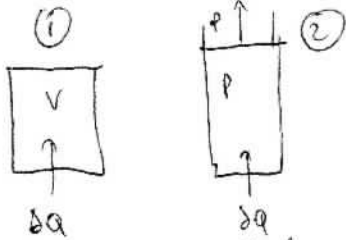
$$C_P \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P ; (1) \Rightarrow C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\boxed{C_P - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} \geq 0 \quad \text{Siempre}$$

$\underbrace{\quad}_{>0} \quad \underbrace{\quad}_{\geq 0} \quad \underbrace{\quad}_{>0}$
para sist. con interacciones repulsivas

Gas ideal: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, $p = \frac{N k_B T}{V}$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{N k_B}{p} = \frac{V}{T}$

$$\Rightarrow \boxed{C_P - C_V = \frac{N k_B T}{V} \times \frac{V}{T} = N k_B}$$



el sistema recibe un trabajo < 0 : $\Delta U_1 > \Delta U_2 \Rightarrow \Delta T_1 > \Delta T_2$ (gas ideal / cercano)

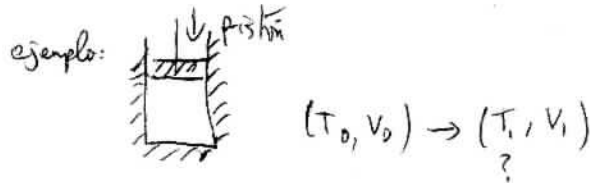
$$\Rightarrow \frac{\delta Q}{\Delta T_2} > \frac{\delta Q}{\Delta T_1}$$

$$\Rightarrow C_p > C_v$$

V Proceso adiabático:

$\delta Q = 0$

$$\Rightarrow dU = -p dV \quad (1)$$



para gases ideales: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

$\overset{0}{\text{}} (U \text{ indep volumen})$

$$= C_v dT$$

(1) $\Rightarrow C_v dT = -p dV \quad (T_0, V_0) \rightarrow (T_1, V_1)$

utilizamos $P = \frac{N k_B T}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} = - \frac{k_B N}{C_v} \frac{dV}{V}$

$$\frac{dT}{T} = - \frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{dV}{V}$$

$\frac{C_p}{C_v} \equiv \gamma$, número adimensional g.e. mono: $C_v = \frac{3}{2} k_B N, C_p = C_v + N k_B$

$$\gamma = \frac{5/2}{3/2} = \frac{5}{3} \approx 1.66 \quad \left(= \frac{5}{3} N k_B \right)$$

diat: $C_p = \frac{7}{2} N k_B = \frac{7}{5} N k_B = 1.4$

$$\ln \frac{T_1}{T_0} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_0}$$

$$\ln \frac{T_1}{T_0} = \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^{-(\gamma - 1)} \Rightarrow \frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^{-(\gamma - 1)} \Rightarrow \boxed{T_1 V_1^{\gamma - 1} = T_0 V_0^{\gamma - 1} = \text{cte}}$$

σ : $\boxed{P_1 V_1^\gamma = P_0 V_0^\gamma = \text{cte}}$

σ : $\boxed{T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_0^\gamma P_0^{1-\gamma} = \text{cte}}$

Trabajo adiabático:

$V_0 \rightarrow V_1$ $\delta W = -p dV$ $pV^\gamma = \text{const}$
 $= -P_0 V_0^\gamma \frac{dV}{V^\gamma}$

$\Delta W = \int_{V_0}^{V_1} -P_0 V_0^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = -P_0 V_0^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_0}^{V_1}$ $(\gamma > 1)$
 $= -\frac{P_0 V_0^\gamma}{-\gamma+1} [V_1^{-\gamma+1} - V_0^{-\gamma+1}]$
 $= +\frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} V_1^{-\gamma+1} - \frac{P_0 V_0}{\gamma-1}$

usamos

$\Delta W = \frac{1}{\gamma-1} [P_1 V_1 - P_0 V_0]$
 $\Delta W = \frac{N R_B}{\gamma-1} [T_1 - T_0] = C_V (T_1 - T_0)$

⚠ solo para gases ideales con $\delta Q = 0$

podemos llegar directamente a ese resultado, notando que si $\Delta Q = 0$,
~~primero~~ $\Delta W = \Delta U = C_V \Delta T = N R_B (T_1 - T_0)$